

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 05-106058

(43)Date of publication of application : 27.04.1993

(51)Int.Cl.

C23C 22/37

C23C 28/00

C25D 5/26

C25D 5/48

(21)Application number : 03-271274

(71)Applicant : KAWASAKI STEEL CORP

(22)Date of filing : 18.10.1991

(72)Inventor : YONEZAWA KAZUMA

HONJO TORU

YAMATO KOJI

(54) HIGH CORROSION RESISTANT SURFACE TREATED STEEL SHEET FOR FUEL VESSEL

(57)Abstract:

PURPOSE: To provide a surface treated steel sheet for a fuel vessel capable of enduring use over a long period for fuel having high corrosiveness such as gasoline mixed with alcohol (gasohol) and alcohol.

CONSTITUTION: This cover is a one in which the surface of a steel sheet applied with Zn-Ni alloy electroplating having 8 to 20wt.% Ni content and 10 to 60g/m² coating weight is applied with a chromate film having a film compsn. in which the weight ratio of Cr : Si : F is regulated to 1:0.2-5:0.05-0.5 and Cr lies in the range of Cr³⁺/(Cr⁶⁺+Cr³⁺)=0.1 to 0.5 by 5 to 100mg/m² chromium content.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 16.10.1998

[Date of sending the examiner's decision of rejection] 07.05.2001

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

EXPRESS MAIL LABEL

NO.: EV 481672226 US

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平5-106058

(43) 公開日 平成5年(1993)4月27日

(51) Int.Cl. ⁶	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 2 3 C 22/37		8520-4K		
28/00	C	7217-4K		
C 2 5 D 5/26	G	6919-4K		
5/48		6919-4K		

審査請求 未請求 請求項の数 1 (全 5 頁)

(21) 出願番号	特願平3-271274	(71) 出願人	000001258 川崎製鉄株式会社 兵庫県神戸市中央区北本町通1丁目1番28号
(22) 出願日	平成3年(1991)10月18日	(72) 発明者	米澤 数馬 千葉県千葉市川崎町1番地 川崎製鉄株式会社技術研究本部内
		(72) 発明者	本庄 徹 千葉県千葉市川崎町1番地 川崎製鉄株式会社技術研究本部内
		(72) 発明者	大和 康二 千葉県千葉市川崎町1番地 川崎製鉄株式会社技術研究本部内

(54) 【発明の名称】 燃料容器用高耐食性表面処理鋼板

(57) 【要約】

【目 的】 アルコールを混合したガソリン（ガソホル）やアルコールのような腐食性の強い燃料に対して長期間の使用に耐え得る耐食性の優れた、燃料容器用の表面処理鋼板を提供する。

【構 成】 Ni含有率が8～20重量%、めっき付着量が10～60 g/m²のZn-Ni系合金電気めっきを施した鋼板の表面に、Cr : Si : F = 1 : 0.2 ～ 5 : 0.05～0.5の重量比でかつ、Crが $\text{Cr}^{3+} / (\text{Cr}^{3+} + \text{Cr}^{2+}) = 0.1 \sim 0.5$ の範囲よりなる皮膜組成のクロメート皮膜をクロム量で5～100 mg/m²施したもの。

1

【特許請求の範囲】

【請求項1】 Ni含有率が8～20重量%、めっき付着量が10～60 g/m²のZn-Ni系合金電気めっきを施した鋼板の表面に、Cr:Si:F=1:0.2～5:0.05～0.5の重量比でかつ、CrがCr³⁺/(Cr⁶⁺+Cr³⁺)=0.1～0.5の範囲よりなる皮膜組成のクロメート皮膜をクロム量で5～100 mg/m²施したことを特徴とする燃料容器用高耐食性表面処理鋼板。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、燃料容器用材料として使用される高耐食性表面処理鋼板に係り、特にガソリン、アルコールを混合したガソリン（ガソホール）、アルコール等の燃料を収容する燃料容器用表面処理鋼板に関するものである。

【0002】

【従来の技術】従来から自動車、自動二輪車等のガソリンタンク材料には、例えば特公昭53-19981号公報に示されるように、鋼板に数%～20%のSnを含有するPb-Sn合金をめっきしたターンシートといわれる溶融めっき鋼板が使用されている。この材料は、冷延鋼板に溶融法でめっきして製造され、Snはめっき密着性を向上させるために添加される。

【0003】ターンシートは加工性が良好なために広く使用されているが、ターン被膜は電気化学系列では鉄より貴であり、鉄鋼に対して犠牲防食作用を有しないため、被膜中にめっき欠陥部分が存在すると孔食が発生し、めっき欠陥を皆無にすることはほとんど不可能であること、また、被膜が軟らかく傷がつきやすいこと等の欠点がある。

【0004】しかも近年、自動車用の燃料には、石油事情の悪化を考慮して燃料にメチルアルコール、エチルアルコールあるいはメチルターシャリーブチルエーテル等のようなアルコールを混合したガソリンあるいはアルコールを代替燃料として一部実用されており、今後多用される気運にある。しかし、ターンシートは、アルコールに含まれる水分あるいはホルムアルデヒド、アセトアルデヒド等のアルコール酸化物や蟻酸、酢酸等の不純物によって腐食され易い欠点がある。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】本発明は上記事情に鑑みてなされたもので、アルコール混合ガソリンあるいはアルコールのような腐食性の強い燃料に対して長期間の使用に耐え得る耐食性の優れた燃料容器用表面処理鋼板を提供することを目的とする。

【0006】

【課題を解決するための手段】本発明は、Ni含有率が8～20重量%、めっき付着量が10～60 g/m²のZn-Ni系合金電気めっきを施した鋼板の表面に、Cr:Si:F=1:0.2～5:0.05～0.5の重量比でかつ、CrがCr³⁺/(Cr⁶⁺+Cr³⁺)=0.1～0.5の範囲よりなる皮膜組成のクロメート皮膜をクロム量で5～100 mg/m²施したことを特徴とする燃料容器用高耐食性表面処理鋼板である。

2

めっき付着量が10～60 g/m²のZn-Ni系合金電気めっきを施した鋼板の表面に、Cr:Si:F=1:0.2～5:0.05～0.5の重量比でかつ、CrがCr³⁺/(Cr⁶⁺+Cr³⁺)=0.1～0.5の範囲よりなる皮膜組成のクロメート皮膜をクロム量で5～100 mg/m²施したことを特徴とする燃料容器用高耐食性表面処理鋼板である。

【0007】

【作 用】以下、本発明の高耐食性燃料容器用表面処理鋼板について詳細に説明する。本発明において用いられるめっき鋼板は、Zn-Ni系合金電気めっき鋼板、さらにはこの鋼板のめっき成分にP、Co、Cr、Sn、Sb、V、Fe、Ti、Mn、Si、Tl、Bi、Cd、Cu、Pb、Al及びそれらの酸化物、炭化物、窒化物等のうちの1種または2種以上を意図的に添加し、あるいは不可避免的に混入したもの等あらゆるZn-Ni系合金または複合めっき被膜に適用することができる。

【0008】Zn-Ni系合金めっき被膜の付着量は10～60 g/m²、めっき層中のNi含有率は8～20重量%とする。被膜付着量が10 g/m²未満ではクロメート処理をしても十分な耐食性が得られない。また、付着量が60 g/m²を超えると、燃料容器に成形する際の加工性が悪くなる。また、めっき層中のNi含有率が8重量%未満及び20重量%を超えると十分な耐食性が得られない。

【0009】次いで、上記したZn-Ni系合金電気めっき鋼板に塗布型クロメート処理を施す。クロメート皮膜の組成はCr:Si:F=1:0.2～5:0.05～0.5の重量比でかつ、皮膜厚さをクロム量で5～100 mg/m²とする。クロメート皮膜の組成をCr:Si:F=1:0.2～5:0.05～0.5に規定したのは以下の理由による。Cr:Si=1:0.2未満では耐食性が悪く、Siの添加効果がない。また、Cr:Si=1:5までは耐食性は向上するが、それを超えても耐食性の改善効果がないからである。また、Crに対しFの割合が0.05未満であると満足できる耐食性が得られない。また、0.5を超えるとクロメート皮膜の反応性が高くなり、下地のZnとの反応により、皮膜中の6価クロム（以下Cr⁶⁺で示す）が3価クロム（以下Cr³⁺で示す）に急速に還元されるためにクロメート皮膜の自己修復能が強くなるか、その期間が短くなり、結果として耐食性が悪くなるからである。

【0010】次に、Cr³⁺の比率をCr³⁺/(Cr⁶⁺+Cr³⁺)=0.1～0.5の範囲に規定したのは以下の理由による。処理液がCr³⁺/(Cr⁶⁺+Cr³⁺)=0.1未満の時はCr³⁺の割合が少なく、アルカリ水溶液中に処理鋼板を浸漬した時にクロムが溶解し、耐食性が悪くなる。Cr³⁺/(Cr⁶⁺+Cr³⁺)=0.5を超えると、Cr³⁺の割合が多くなり不溶性のクロム化合物が沈殿してしまい、この処理液を鋼板に塗布すると、外観や耐食性が悪くなるからである。

【0011】Cr³⁺/(Cr⁶⁺+Cr³⁺)=0.1～0.5の調整は無水クロム酸水溶液単独を還元しても、処理浴の組成全てを調整してから還元しても、いずれの方法でもよい。還元剤としては、特に限定する必要がなく、一般に使用されている過酸化水素、アルコール類、単糖類、二糖類、多糖類、ヒドラジン等が使用できる。アルコール

類としては、メタノール、エタノール、プロパノール、エチレングリコール、ポリエチレングリコール等、糖類としてブドウ糖、ショ糖、デンプン等がある。

【0012】クロメート皮膜の厚さをクロム量で5~150 mg/m²に規定したのは以下の理由による。クロメート皮膜の厚さが5 mg/m²未満では鋼板表面の被覆が不完全であり、耐食性が悪くなり、未処理のZn-Ni系合金めっき鋼板の耐食性と変わりなくなる。150mg/m²を超えると耐食性は改善されるが、プレス加工後の抵抗溶接工程において通電不良、電極汚れ等の抵抗溶接上の問題が生じるからである。

【0013】本発明の燃料容器用高耐食性表面処理鋼板は、公知のめっき法により得ることができる。まず、Zn-Ni系合金電気めっき層に関しては、例えば NiSO₄・6H₂O 100~350 g/l、ZnSO₄・7H₂O 100~250 g/l、Na₂SO₄ 50 g/l から成るめっき浴を用いて、浴pH 1.2*

Zn-Niめっき浴組成	NiSO ₄ ・6H ₂ O	100~350 g/l
	ZnSO ₄ ・7H ₂ O	100~250 g/l
	Na ₂ SO ₄	50 g/l
めっき条件	pH	1.2~1.8
	浴温	55~65 °C
	電流密度	40~50 A/dm ²

このようにして得られたZn-Ni合金電気めっき鋼板に、表1、2に示す組成のクロメート処理液をロールコートにより鋼板表面に塗布し、乾燥、焼付けた。

【0017】得られた本発明の高耐食性燃料容器用鋼板について、耐食性と抵抗溶接性試験を行った。耐食性試験に供した試験片としては、加工を受けた状態での耐食性を評価する意味で5 cm×10 cmの試験片の中央をエリクセン試験機で6 mm押し出し、加工部及びその周辺の耐食性を塩水噴霧試験と表1、2に組成を示す液中に5000時間の浸漬試験を行い、目視観察により評価した。評価方法は以下の通りである。

【0018】○…発錆なし

△…白錆が発錆

×…白錆、赤錆が発錆

抵抗溶接性試験は試験片を二重かさねして、先端幅6 mm、

*~1.8、浴温55~65°C、電流密度40~50 A/dm²の条件のもとで鋼板表面に電気めっきを施すことによってNi 8~20重量%を含有するZn-Ni合金めっき層を得ることができる。また目付量については電流密度とめっき時間の関係から調整すればよい。

【0014】次にこのZn-Ni系合金めっきの上にクロメート処理液をロールコート等により必要量を塗布し、板温100~300 °Cの範囲で焼き付ければよい。

【0015】

【実施例】本発明の実施例を比較例とともに以下説明する。0.7 mmのSPCE相当の冷延鋼板を素材原板として、常法に従って前処理を行った後、以下に示すめっき浴組成、めっき条件により表1、2に示すZn-Niめっき鋼板を製造した。

【0016】

m、直径250 mmのCu-Cr合金の電極を用い、加圧力400 kg、溶接速度25 cm/min、通電時間3.5サイクルon 2サイクル off、溶接電流10 kAでラップシーム溶接を行い、抵抗溶接性の評価を行った。評価方法は、溶接断面を光学顕微鏡観察を行い、溶け込み率で評価した。評価基準は以下の通りである。

【0019】○…溶け込み率が20%以上

△…溶け込み率が10%以上20%未満

×…溶け込み率が10%未満

表1、2から、本発明の実施例は、比較例に比べアルコール及びアルコール混合ガソリンに対し優れた耐食性を有し、かつ優れた抵抗溶接性を有することがわかる。

【0020】

【表1】

5

6

No.	Zn-Pb 合金めっき 被覆組成	クロメート処理液組成				クロメート 処理液の 還元剤	Cr付着量 ($\mu\text{g}/\text{m}^2$)	塩水噴霧試験		アルコールおよび アルコール混合液による試験 (常温3000時間経過後)		溶接性
		CrO ₃ (g/l)	SiO ₂ (g/l)	フイオン (g/l)	$\frac{\text{Cr}^{2+}}{\text{Cr}^{3+}+\text{Cr}^{2+}}$			評価	価	メタノール 100vol% ガリリン 80vol% エタノール 10vol% 0.1wt%NaCl水 5vol%		
1	8%Ni-92%Zn 60g/m ²	10	10	Na ₂ AlF ₆ 2	0.3	エチレン グリコール	26	発錆なし (150H以上)	○	○	○	△
2	13%Ni-87%Zn 20g/m ²	5	20	Na ₂ AlF ₆ 1	0.1	H ₂ O ₂	32	発錆なし (150H以上)	○	○	○	○
3	13%Ni-87%Zn 20g/m ²	10	10	Na ₂ AlF ₆ 2	0.3	エチレン グリコール	6	100 H で 白錆発生	△	○	△	○
4	13%Ni-87%Zn 20g/m ²	10	10	Na ₂ AlF ₆ 2	0.3	エチレン グリコール	27	発錆なし (150H以上)	○	○	○	○
5	13%Ni-87%Zn 20g/m ²	10	10	Na ₂ AlF ₆ 2	0.3	デンプン	98	発錆なし (150H以上)	○	○	○	△
6	13%Ni-87%Zn 20g/m ²	20	20	Na ₂ AlF ₆ 2	0.5	エチレン グリコール	29	発錆なし (150H以上)	○	○	○	○
7	13%Ni-87%Zn 20g/m ²	10	2	Na ₂ AlF ₆ 2	0.3	エチレン グリコール	38	発錆なし (150H以上)	○	○	○	○
8	13%Ni-87%Zn 20g/m ²	10	50	Na ₂ AlF ₆ 2	0.3	メタノール	29	発錆なし (150H以上)	○	○	○	○
9	13%Ni-87%Zn 20g/m ²	10	10	Na ₂ AlF ₆ 0.5	0.3	メタノール	33	発錆なし (150H以上)	○	○	○	○
10	13%Ni-87%Zn 20g/m ²	10	10	Na ₂ AlF ₆ 5	0.3	メタノール	34	発錆なし (150H以上)	○	○	○	○
11	20%Ni-80%Zn 10g/m ²	10	10	Na ₂ AlF ₆ 2	0.3	シス 糖	24	発錆なし (150H以上)	○	○	○	○

【0021】

【図2】

No	Zn-Ni 合金めっき 被膜組成	クロメート処理液組成				クロメート 処理液の 還元剤	Cr付着量 ($\mu\text{g}/\text{m}^2$)	塩水噴霧試験		アルコールおよび アルコール混合ガソリン試験法 (常温500時間試験)		溶接性
		CrO ₃ (g/l)	SiO ₂ (g/l)	Fイオン (g/l)	$\frac{\text{Ce}^{4+}}{\text{Ce}^{4+}+\text{Ce}^{3+}}$			評価	価	メタノール 100vol% + ガソリン 80vol% + イタノール 15vol% + 0.14%NaCl水 5vol%		
1	13%Ni-87%Zn 20 g/m^2	-	-	-	-	-	-	3 Hで 白錆発生	x	○	x	○
2	13%Ni-87%Zn 20 g/m^2	5	20	-	0.05	エチレン グリコール	26	24 Hで 白錆発生	x	○	x	○
3	13%Ni-87%Zn 20 g/m^2	10	-	Na ₂ HPO ₄ 2	0.3	エチレン グリコール	28	24 Hで 白錆発生	x	○	x	○
4	13%Ni-87%Zn 20 g/m^2	10	20	-	0	-	36	24 Hで 白錆発生	x	○	x	○
5	13%Ni-87%Zn 20 g/m^2	10	-	-	0	-	27	24 Hで 白錆発生	x	○	x	○
6	13%Ni-87%Zn 20 g/m^2	10	10	Na ₂ HPO ₄ 2	0.3	エチレン グリコール	128	発錆なし (150H以上)	○	○	○	x
7	10%Cu-90%Pb 合金めっき 60 g/m^2	-	-	-	-	-	-	80 Hで 白錆発生	△	x (めっき溶解)	x (赤錆)	△
8	めっき 60 g/m^2 + クロメート	-	-	-	-	-	70	80 Hで 白錆発生	△	○	△	△

出

校

例

【0022】

【発明の効果】以上説明したように本発明により、アルコール及びアルコール混合ガソリンに対して優れた耐食

性を有し、かつ優れた抵抗溶接性を有する高耐食性燃料容器用鋼板を提供することが可能になった。